

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The metal paste characterized by covering an ultra-fine particle with a particle size of 1000A or less with this organic solvent, and carrying out homogeneity distribution of the front face separately into the organic solvent containing one or more sorts of with a carbon numbers of five or more alcohols, or the organic solvent containing one or more sorts of organic ester.

[Claim 2] A metal paste given in the claim (1) said whose metal is the alloy of at least one sort of metals, or these metals among silver, gold, nickel, an indium, tin, zinc, titanium, copper, chromium, a tantalum, a tungsten, palladium, platinum, iron, cobalt, and silicon.

[Claim 3] In the approach of collecting the metallic fumes which the metal was evaporated and evaporated under the ambient atmosphere which is among a vacuum chamber and sets the pressure of inert gas to 10 or less Torrs as an ultrafine particle with a particle size of 1000A or less on a cooling surface While evaporating said metal, the steam of the organic solvent containing one or more sorts of with a carbon numbers of five or more alcohols or the organic solvent containing one or more sorts of organic ester is introduced into said vacuum chamber. The manufacture approach of the metal paste characterized by covering the ultrafine particle front face of said generated metal with this organic solvent.

[Claim 4] The manufacture approach of a metal paste given in the claim (3) said whose metal is the alloy of at least one sort of metals, or these metals among silver, gold, nickel, an indium, tin, zinc, titanium, copper, chromium, a tantalum, a tungsten, palladium, platinum, iron, cobalt, and silicon.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [Industrial Application]

This invention relates to the metal paste used for formation of multilayer interconnections, such as IC substrate, and the transference electric conduction film, junction to a metal and a ceramic, etc., and its manufacture approach.

#### [Description of the Prior Art]

As the ultra-fine particle used for an above-mentioned metal paste, and a process, a metal is evaporated in the decompressed inert gas ambient atmosphere, and the gas evaporation collected as an ultrafine particle with a particle size of 1000A or less on the cooling section is known well.

The manufacture approach of the conventional metal paste takes out the ultrafine particle of the metal produced by above-mentioned gas evaporation in atmospheric air, and mixes it with an organic solvent. That is, if it explains with reference to Fig. 7, the metal (27) in the end crater (6) which is heating the end crater (6) which gets among an evaporation chamber (1) will be evaporated, and it will collect as an ultra-fine particle (22) on the cooling plate which introduced it into the recovery room (2) and was maintained at low temperature with the cooling agent (13), or a filter (21). This ultra-fine particle (12) is taken out in atmospheric air, and it mixes with an organic solvent, and considers as a metal paste.

#### [Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, since the particle size of an ultra-fine particle is 1000A or less, and particles adhere in the manufacture process of an ultra-fine particle, and condensation and the shape-ization of a chain arise, in order that Van der Waals force may work strongly, and a particle front face oxidizes or it is polluted with the metal paste manufactured by the conventional method, dispersibility is bad when mixing with an organic solvent. Moreover, since the particle is not separately separated, the consistency of the ultra-fine particle under paste becomes low. That is, it was difficult to maintain concentration usable as a metal paste, and distributed stability according to Van der Waals force, in the conventional metal paste which has an ultra-fine particle with a particle size of 1000A or less, since it is easy to condense ultrafine particles. To use a metal paste for multilayer interconnections, such as for example, IC substrate, it is necessary to form the pattern which has detailed and uniform conductivity. However, when the conventional metal paste is used, there is a particle [-izing / for Van der Waals force / a particle / the shape of a chain ], since dispersibility is bad, formation of a detailed pattern may not be good and conductivity may not become homogeneity. Furthermore, in case sintering processing of the wiring of a metal paste is carried out, since the particle front face has oxidized, an elevated temperature is needed. Or since the grain density under paste is low, shrinkage and a crack arise after sintering and conductive homogeneity worsens also at this point again. Even if this invention cancels the trouble which the above conventional metal pastes have and the particle size of an ultra-fine particle is 1000A or less, it aims at an ultra-fine particle offering condensation, the metal paste which is distributed by homogeneity, without the shape of a chain-izing, and has neither scaling nor contamination, and its manufacture approach.

#### [Means for Solving the Problem]

It is the metal paste characterized by covering an ultra-fine particle with a particle size of 1000A or less with this organic solvent in the front face in the organic solvent with which the metal paste of this invention contains one or more sorts of with a carbon numbers of five or more alcohols, or the organic solvent containing one or more sorts of organic ester in order to attain said purpose, and carrying out homogeneity distribution separately.

Moreover, a metal is evaporated under the ambient atmosphere which the manufacture approach of the metal paste of this invention is among a vacuum chamber, and sets the pressure of inert gas to 10 or less Torrs. In the approach of collecting the metallic fumes which evaporated as an ultrafine particle with a particle size of 1000A or less on a cooling surface While evaporating said metal, the steam of the organic solvent which contains one or more sorts of with a carbon numbers of five or more alcohols in said vacuum chamber, or the organic solvent containing one or more sorts of organic ester is introduced, and it is characterized by covering the ultrafine particle front face of said generated metal with this organic solvent.

As a metal used by this invention, the alloy of at least one sort of metals or these metals is mentioned by the application of a metal paste among silver, gold, nickel, an indium, tin, zinc, titanium, copper, chromium, a tantalum, a tungsten, palladium, platinum, iron, cobalt, silicon, etc. Moreover, it can choose suitably by the application of the metal to be used or a metal paste that what is necessary is just the solvent which contains one or more sorts of the solvent containing one or more sorts of with a carbon numbers of five or more alcohols (for example, a terpineol, citronellol, a geraniol, phenethyl alcohol), or organic ester (for example, ethyl acetate, methyl oleate, butyl acetate, a glyceride) as an organic solvent used by this invention. In addition, the suitable organic substance may be added if needed to an organic solvent.

#### [Function]

The metal paste constituted as mentioned above can form a conductive uniform detailed pattern, when used for multilayer interconnections, such as for example, IC substrate, and the sintering processing of wiring of it is attained at low temperature.

Moreover, the front face of an ultra-fine particle does not oxidize in the manufacture approach of a metal paste, without ultra-fine particles chain-izing even the particle 1000A or less to which Van der Waals force commits the front face strongly for a wrap reason with an organic solvent, while generating an ultra-fine particle under an inert gas ambient atmosphere.

#### [The example of fruit \*\* ]

Hereafter, an example is explained with reference to a drawing.

(The 1st example)

Fig. 1 is a cross section of the equipment which manufactures the metal paste of the 1st example of this invention. Where a bulb (3) and a bulb (4) are closed, it exhausted with the vacuum pump (not shown) from the bulb (5), and the pressure of an evaporation chamber (1) and a recovery room (2) was lowered to 10-6Torr. Subsequently, the exhaust air from a bulb (5) was continued having opened the bulb (3) and introducing gaseous helium into an evaporation chamber (1), and the interior was maintained at gaseous helium \*\* 1Torr. Opening a bulb (4) and introducing the steam (10) of alpha-terpineol into a recovery room (2), the copper (Cu) in the crucible (6) installed all over the evaporation chamber (1) and (7) were heated with high-frequency-induction-heating equipment (8), and the copper steam (9) was generated. A copper steam (9) is transported to a recovery room (2) from an evaporation chamber (1) according to the flow of exhaust air. Condense a copper steam in this flow, become a copper ultrafine particle, and it is mixed with alpha-terpineol steam (10) at a recovery room (2). It became the copper ultrafine particle (12) which it was covered with the cooling agent (13) by the thin film (14) of alpha-terpineol, and was stabilized on the cooling plate (11) maintained at low temperature with it, and deposited. the place which collected these and was observed with the transmission electron microscope -- a copper particle -- condensation, and it may be isolated in alpha-terpineol, and is distributing. [ the shape of a chain ] Since a copper ultrafine particle is often mixed with alpha-terpineol steam, this is considered because it will be wrapped in alpha-terpineol in the shape of film before particles join. the acquired transmission electron microscope photograph -- the -- it is shown in 2A Fig.

The shape of a chain-izing [ not only / the ultrafine particle ], but a copper ultrafine particle is

isolated in a solvent and it is distributing it to high density so that this photograph may show. The configuration of a particle has gathered well in the globular form, and particle size is an average of 200A.

The copper ultrafine particles obtained by the conventional method which does not introduce alpha-terpineol steam for a comparison were collected in atmospheric air, it mixed with alpha-terpineol, and the metal paste was produced. the microphotography which observed this comparison sample with the transmission electron microscope similarly -- the -- it is shown in 2B Fig. All have almost joined the copper grain child in the shape of a chain, and that distribution is very uneven to the top where the distributed consistency as the whole is low so that this photograph may show.

Using the copper paste produced with the approach and conventional method of this example, respectively, the circuit pattern of 3-micrometer width of face was formed on the alumina substrate, and it sintered in the simple gas ambient atmosphere. The change to the sintering temperature of the specific resistance of the wiring is shown in Fig. 3 . At the sintering temperature of 400 degrees C or less, since the paste of specific resistance of this invention is more expensive, this is considered because each copper grain child was wrapped with the solvent and isolated. Although what is conventionally depended on a paste will not carry out the deer fall of the specific resistance little by little if sintering temperature becomes still higher, with the paste of this invention, it falls rapidly from 400 degrees C, and it is shown that the eburnation of the copper grain child under paste and sintering progressed quickly. Since the copper grain child exists in high density upwards from the first during a paste and this does not have a chain-like particle, it is considered to be because for sintering to start [ that the eburnation by sintering progresses quickly, and ] at low temperature since each particle front face has not oxidized further.

Therefore, what needed to raise sintering temperature by the paste to 800 degrees C conventionally comes out enough at 500 degrees C with the copper paste of this example, and this Fig. 3 shows a certain thing.

Moreover, in the paste of this example, neither shrinkage nor a crack produced after sintering. (The 2nd example)

Using the same equipment as the 1st example, the indium (In) was evaporated under the conditions of helium pressure 0.5Torr, the methyl oleate steam was introduced as an organic solvent, and the indium paste was produced. Furthermore, tin (Sn) was used instead of the indium on the same conditions, and the tin paste was created. The mean particle diameter of the metal particles under paste was 100A and 70A, respectively. What mixed these indium pastes and tin pastes at a rate of 95 to 5 by the weight ratio was applied by 5-micrometer thickness on the glass substrate, was sintered in atmospheric air, and the transparence conducting film was obtained. the result of having measured the light transmittance to sintering temperature, and electrical resistivity about both the paste by this example, and the indium-tin paste by the conventional method -- the -- the [ 4A Fig. and ] -- it is shown in 4B Fig. Light transmittance and the conductivity of the film using the paste by this example are better than the conventional thing so that clearly from these drawings. Moreover, the film by this example is more precise than the conventional thing, and also had neither a pinhole nor a crack.

(The 3rd example)

Using the same equipment as the 1st example, titanium (Ti) was evaporated under the conditions of helium pressure 0.8Torr, the butyl-acetate steam was introduced as an organic solvent, and the titanium paste was produced. The mean particle diameter of the titanium particle under paste was about 120A. this titanium paste (17) -- the -- as shown in 5A Fig., it inserted between fully stabilized zirconia (15) and stainless steel (16), sintered, and joined. the result of having measured the tensile strength of the junction paste to virtual junction temperature about what joined fully stabilized zirconia and a stainless steel rod similarly using the titanium paste by the conventional method, and junction by this example -- the -- it is shown in 5B Fig. When the paste by this example is used so that clearly from this drawing, strong bonding strength is obtained.

(The 4th example)

Using the same equipment as the 1st example, silver (Ag) was evaporated under the conditions of helium pressure 0.5Torr, the mixed steam of a linolic acid glyceride, the Reno Laing acid glyceride, and an oleic acid glyceride was introduced as an organic solvent, and the silver paste was produced. The mixed steam of the above and an organic solvent was respectively put into another container, was heated, it adjusted solution temperature so that it might become the predetermined amount of steams, and after mixing in piping which heated this, it introduced it into the recovery room (2) from the bulb (4). The silver granule child's mean particle diameter of the obtained silver paste was 60A. Since the mixed solvent was furthermore used, even when long duration sealing was carried out and the obtained silver paste was left under a comparatively high temperature environment, a silver granule child's condensation was not produced. the case where it is left for example, in 60-degree-C thermostat for 168 hours -- condensation -- being generated -- \*\* -- high stability was shown.

(The 5th example)

Using the same equipment as the 1st example, platinum (Pt) was evaporated under the conditions of helium pressure 0.5Torr, citronellol, a geraniol, phenethyl alcohol, and the mixed steam of a nerol were introduced as an organic solvent, and the platinum paste was produced. The mixed steam of the above and an organic solvent was introduced by the same approach as the 4th example. The mean particle diameter of the platinum particle of the obtained platinum paste was 80A.

(The 6th example)

It \*(ed) with the 1st example, and using equipment, palladium (Pd) was evaporated under the conditions of helium pressure 0.5Torr, the mixed steam of methyl oleate and a surface active agent of a certain kind was introduced as an organic solvent, and the palladium paste was produced. The mixed steam of the above and an organic solvent was \*(ed) with the 4th example, and was introduced in the direction. The mean particle diameter of the palladium particle of the obtained palladium paste was 60A. Since a surfactant is furthermore included, the wettability of the paste of a up to [ a glass substrate ] has been improved, and high distributed stability was also shown.

As mentioned above, of course based on the technical thought of this invention, various deformation is possible for this invention, although each example of this invention was explained, without being limited to this.

for example, -- although the bulb for exhaust air (5) was prepared in the recovery room (2) and the evaporation chamber (1) and the recovery room (2) were exhausted together in the example -- an evaporation chamber (1) and a recovery room (2) -- the bulb for exhaust air may be prepared in both, and you may exhaust separately. In that case, it is necessary to make the recovery room (2) into low voltage so that metallic fumes may be transported to a recovery room (2) by differential pressure from an evaporation chamber (1).

Although the cooling plate (11) for collecting ultra-fine particles is formed in the recovery room (2) in the example, the whole recovery room (2) is cooled without using a cooling filter instead or preparing these, and you may make it collect on an internal surface.

Or although the evaporation chamber (1) and the recovery room (2) were independently prepared in the example, while a vacuum chamber (18) is set only to one as shown in Fig. 6 , and carrying out heating evaporation of the metal in it, an organic solvent steam may be introduced, and they may be collected on the cooling wall surface (19) of a vacuum chamber (18) again.

Silver, gold, nickel, zinc, chromium, a tantalum, a tungsten, palladium, platinum, iron, cobalt, and silicon are sufficient as the metal used in addition to copper, an indium, tin, and titanium, and those alloys are sufficient as it.

Although the magnitude of the metal particles which deposit is controllable by the pressure of inert gas, metaled vapor pressure, evaporation temperature, etc., the range of 1000A or less is suitable. It is because formation of a minute pattern will worsen when it uses for a circuit pattern, for example if it becomes 1000A or more. Moreover, it is also because a degree of sintering worsens, therefore resistance becomes high, when it sinters. In the invention in this application, since particle size can isolate for it and generate a particle with a magnitude of 1000A or less, these faults are canceled. According to the service condition of the metal to be

used, one or more sorts can be used out of with a carbon numbers of five or more alcohols or organic ester besides what was used in the steamy example as an organic solvent, choosing suitably. As an approach of evaporating a metal, the resistance heating usually used by the gas evaporation other than induction heating of an example, electron beam heating, laser HIMU heating, or the sputtering method can be used. Moreover, as a controlled atmosphere, the inert gas other than helium, such as an argon, is used.

[Effect of the Invention]

Since this invention has the above composition, the metal paste distributed to high density is obtained uniformly [ without the shape of a chain-izing / an ultra-fine particle without scaling ]. Therefore, a detailed pattern can be formed if this is used for wiring of for example, IC substrate. Moreover, since there is no scaling, it can sinter at low temperature, therefore heat distortion is also small. Since the ultra-fine particle is distributing to high density, the variation when sintering is small and does not produce a crack further again, either. Moreover, if the metal paste of this invention is used as a transperence conducting film, in case light transmittance and conductivity will be good, the precise film without a pinhole or a crack will be obtained and it will be further used for junction to fully stabilized zirconia and stainless steel, the effectiveness that strong bond strength is obtained can also be done so.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2561537号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 12 月 11 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 9 月 19 日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16			H 0 1 B 1/16	Z
C 0 4 B 37/02			C 0 4 B 37/02	B
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	A
H 0 5 K 1/09		7511-4E	H 0 5 K 1/09	A

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 1-163460

(22) 出願日 平成 1 年 (1989) 6 月 26 日

(65) 公開番号 特開平 3-34211

(43) 公開日 平成 3 年 (1991) 2 月 14 日

(31) 優先権主張番号 特願平 1-79340

(32) 優先日 平 1 (1989) 3 月 30 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

真空冶金株式会社

千葉県山武郡山武町横田 516 番地

(72) 発明者 渡辺 一弘

茨城県土浦市下高津 4-2-13 タウン

ハイツ高津台 102

(72) 発明者 大嶋 道広

青森県八戸市尻内町字根岸山添 13-7

(72) 発明者 瀬戸口 和宏

千葉県千葉市あやめ台 3-3-305

(74) 代理人 弁理士 飯阪 泰雄

審査官 辻 敏二

(56) 参考文献 特開 昭 59-146103 (J P, A)

特開 昭 64-31874 (J P, A)

特開 平 2-276104 (J P, A)

特開 昭 62-197152 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 金属ペースト及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】炭素数 5 以上のアルコール類の 1 種以上を含有する有機溶媒、又は有機エステル類の 1 種以上を含有する有機溶媒中に、粒径 1000 Å 以下の金属超微粒子がその表面を該有機溶媒で覆われて個々に均一分散していることを特徴とする金属ペースト。

【請求項 2】前記金属が、銀、金、ニッケル、インジウム、錫、亜鉛、チタン、銅、クロム、タンタル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素のうち少なくとも 1 種の金属、又はこれら金属の合金である請求項 (1) に記載の金属ペースト。

【請求項 3】真空中でかつ不活性ガスの圧力を 10 Torr 以下とする雰囲気のもとで金属を蒸発させ、蒸発した金属蒸気を冷却面上に粒径 1000 Å 以下の超微粒子として回収する方法において、前記金属を蒸発させると共に前記

2

4

真空中に、炭素数 5 以上のアルコール類の 1 種以上を含有する有機溶媒、又は有機エステル類の 1 種以上を含有する有機溶媒の蒸気を導入して、生成した前記金属の超微粒子表面を該有機溶媒で覆うようにしたことを特徴とする金属ペーストの製造方法。

【請求項 4】前記金属が、銀、金、ニッケル、インジウム、錫、亜鉛、チタン、銅、クロム、タンタル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素のうち少なくとも 1 種の金属、又はこれら金属の合金である請求項 (3) に記載の金属ペーストの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は IC 基板などの多層配線、透明導電膜の形成、金属とセラミックとの接合などに用いられる金属ペースト及びその製造方法に関する。

(2)

特許2561537

3

## 【従来の技術】

上述の金属ペーストに用いられる金属超微粒子と製法として、減圧した不活性ガス雰囲気中で金属を蒸発させ、冷却部に粒径1000Å以下の超微粒子として回収するガス中蒸発法がよく知られている。

従来の金属ペーストの製造方法は、例えば上述のガス中蒸発法により作製した金属の超微粒子を大気中に取り出し、それを有機溶媒と混合するというものである。すなわち、第7図を参照して説明すると、蒸発室(1)中のつば(6)を加熱してつば(6)内の金属(27)を蒸発させ、それを回収室(2)に導入して冷却剤(13)によって低温に保たれた冷却板又はフィルタ(21)の上に金属超微粒子(22)として回収する。この金属超微粒子(22)を大気中に取り出し、有機溶媒と混合して金属ペーストとするのである。

## 【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら従来法によって製造された金属ペーストでは、金属超微粒子の粒径が1000Å以下であるので、ファンデルワールス力が強く働くため、金属超微粒子の製造過程で粒子同士がくっついて凝集やチェーン状化が生じ、又、粒子表面が酸化したり、汚染されたりしているため、有機溶媒と混合する時に分散性が悪い。又、粒子が個々に離れていないため、ペースト中の金属超微粒子の密度が低くなる。すなわち、粒径1000Å以下の金属超微粒子を有する従来の金属ペーストでは、超微粒子同士がファンデルワールス力により、凝集しやすいため、金属ペーストとして実用可能な濃度や分散安定性を保つことが困難であった。

金属ペーストを、例えばIC基板などの多層配線に用いる場合には微細かつ均一な導電性を有するパターンを形成する必要がある。しかし、従来の金属ペーストを用いた場合には、ファンデルワールス力のためチェーン状化した粒子があったりして分散性が悪いために、微細パターンの形成が良くなり、又導電性が均一にならないことがある。さらに、金属ペーストの配線を焼結処理する際に、粒子表面が酸化しているため高温を必要とする。あるいは又、ペースト中の粒子密度が低いために、焼結後に縮みや割れが生じ、この点でも導電性の均一性が悪くなる。

本発明は以上のような従来の金属ペーストの持つ問題点を解消し、金属超微粒子の粒径が1000Å以下であっても、金属超微粒子が凝集やチェーン状化せずに均一に分散され、又、表面酸化や汚染のない金属ペースト及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 【問題点を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の金属ペーストは、炭素数5以上のアルコール類の1種以上を含有する有機溶媒、又は有機エステル類の1種以上を含有する有機溶媒中に、粒径1000Å以下の金属超微粒子がその表面を該有機溶媒で覆われて個々に均一分散していることを特徴

4

とする金属ペースト。

また本発明の金属ペーストの製造方法は、真空室中でかつ不活性ガスの圧力を10Torr以下とする雰囲気のもとで金属を蒸発させ、蒸発した金属蒸気を冷却面上に粒径1000Å以下の超微粒子として回収する方法において、前記金属を蒸発させると共に前記真空室に、炭素数5以上のアルコール類の1種以上を含有する有機溶媒、又は有機エステル類の1種以上を含有する有機溶媒の蒸気を導入して、生成した前記金属の超微粒子表面を該有機溶媒で覆うようにしたことを特徴とする。

本発明で用いる金属としては、金属ペーストの用途によって、銀、金、ニッケル、インジウム、錫、亜鉛、チタン、銅、クロム、タンタル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素等のうち少なくとも1種の金属又はこれら金属の合金が挙げられる。

又本発明で用いる有機溶媒としては、炭素数5以上のアルコール類(例えばテルビネオール、シトロネロール、グラニオール、フェネチルアルコール)の1種以上を含有する溶媒又は有機エステル類(例えば酢酸エチル、オレイン酸メチル、酢酸ブチル、グリセリド)の1種以上を含有する溶媒であれば良く、使用する金属又は金属ペーストの用途によって適宜選択できる。なお、有機溶媒に必要に応じて適当な有機物を添加しても良い。

## 【作用】

以上のように構成される金属ペーストは、例えばIC基板などの多層配線に用いられた時には導電性の均一な微細パターンを形成することができ、又配線の焼結処理が低温で可能となる。

又金属ペーストの製造方法においては、不活性ガス雰囲気のもとで金属超微粒子を生成すると共に有機溶媒でその表面を覆うため、ファンデルワールス力が強く働く1000Å以下の粒子でも、金属超微粒子同士がチェーン化することなく、又金属超微粒子の表面が酸化されることもない。

## 【実施例】

以下、実施例について図面を参照して説明する。

## 〔第1実施例〕

第1図は本発明の第1実施例の金属ペーストを製造する装置の断面模式図である。バルブ(3)及びバルブ(4)を閉じた状態でバルブ(5)から真空ポンプ(図示せず)で排気し、蒸発室(1)及び回収室(2)の圧力を $10^{-5}$ Torrまで下げた。次いでバルブ(3)を開いてヘリウムガスを蒸発室(1)に導入しながらバルブ(5)からの排気を続け、内部をヘリウムガス圧1Torrに保った。バルブ(4)を開いてα-テルビネオールの蒸気(10)を回収室(2)に導入しながら、蒸発室(1)中に設置したつば(6)内の銅(Cu)(7)を高周波誘導加熱装置(8)で加熱して銅蒸気(9)を発生させた。銅蒸気(9)は排気の流れに従って蒸発室(1)から回収室(2)へと移送され、この流れの中で



(3)

特許2561537

5

銅蒸気は凝縮して銅超微粒子となり、回収室(2)でα-テルピネオール蒸気(10)と混合されて、冷却剤(13)によって低温に保たれた冷却板(11)上に、α-テルピネオールの薄い膜(14)で覆われて安定化した銅超微粒子(12)となって沈積した。これを回収して透過電子顕微鏡で観察したところ、銅の粒子は凝集やチェーン状化しておらず、α-テルピネオール中に孤立して良く分散している。これは銅超微粒子がα-テルピネオール蒸気とよく混合されるため、粒子同士が接合する前にα-テルピネオールで膜状に包まれてしまうためと思われる。得られた透過電子顕微鏡写真を第24図に示す。

この写真からわかるように、銅超微粒子はチェーン状化していないだけでなく溶媒中に孤立して高密度に分散している。粒子の形状は球形でよくそろっており、粒径は平均200Åである。

比較のために、α-テルピネオール蒸気を導入しない従来法によって得られた銅超微粒子を大気中に回収し、α-テルピネオールと混合して金属ペーストを作製した。この比較試料を同様に透過電子顕微鏡で観察した顕微鏡写真を第28図に示す。この写真からわかるように、銅粒子はほとんど全部がチェーン状に接合しており、全体としての分散密度が低い上に、その分散は非常に不均一である。

本実施例の方法及び従来法によって作製した銅ペーストを用いて、各々、アルミナ基板上に3μm幅の配線パターンを形成し、質素ガス雰囲気中で焼結を行った。その配線の比抵抗の焼結温度に対する変化を第3図に示す。焼結温度400℃以下では本発明のペーストの方が比抵抗が高いため、これは個々の銅粒子が溶媒で包まれて孤立しているためと思われる。焼結温度がさらに高くなると、従来ペーストによるものは比抵抗は少しずつしか低下しないが、本発明のペーストでは400℃から急激に低下し、ペースト中の銅粒子の緻密化、焼結が急速に進んだことを示している。これはペースト中にもともと銅粒子が高密度に存在している上に、チェーン状の粒子がないので焼結による緻密化が速く進むこと、さらに各粒子表面が酸化されていないため低温で焼結が始まることによるものと思われる。

従って、この第3図から、従来ペーストでは800℃まで焼結温度を上げる必要があったものが、本実施例の銅ペーストでは500℃で充分であることがわかる。

又、本実施例のペーストでは焼結後も縮みや割れが生じなかった。

#### (第2実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.5Torrの条件下でインジウム(In)を蒸発させ、有機溶媒としてオレイン酸メチル蒸気を導入してインジウムペーストを作製した。さらに同一条件でインジウムの代わりに錫(Sn)を用いて錫ペーストを作成した。ペースト中の金属粒子の平均粒径はそれぞれ100Åと70Åであった。こ

6

れらのインジウムペーストと錫ペーストとを重量比で95対5の割合で混合したものを、ガラス基板上に5μm厚さで塗布し、大気中に焼結して透明導電膜を得た。本実施例によるペーストと、従来法によるインジウム-錫ペーストの両方について、焼結温度に対する光透過率と電気抵抗率とを測定した結果を第44図、第46図に示す。これらの図から明らかなように、本実施例によるペーストを用いた膜は従来のものより光透過率、導電率ともに良好である。又、本実施例による膜は従来のものより緻密であり、ピンホールやクラックもなかった。

#### (第3実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.8Torrの条件下でチタン(Ti)を蒸発させ、有機溶媒として酢酸ブチル蒸気を導入して、チタンペーストを作製した。ペースト中のチタン粒子の平均粒径は約120Åであった。このチタンペースト(17)を第54図に示すように安定化ジルコニア(15)とステンレス(16)との間に挿入して焼結し、接合した。従来法によるチタンペーストを用いて同様に安定化ジルコニアとステンレス棒とを接合したものと、本実施例による接合とについて、接合温度に対する接合ペーストの引張強度を測定した結果を第58図に示す。この図から明らかなように、本実施例によるペーストを用いた時には強い接合強度が得られる。

#### (第4実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.5Torrの条件下で銀(Ag)を蒸発させ、有機溶媒としてリノール酸グリセリド、リノレイン酸グリセリド及びオレイン酸グリセリドの混合蒸気を導入して銀ペーストを作製した。前記、有機溶媒の混合蒸気は各々別容器に置いて加熱し、所定の蒸気量となるように液温を調節し、これを加熱した配管中で混合した後、バルブ(4)より回収室(2)に導入した。得られた銀ペーストはその銀粒子の平均粒径が60Åであった。さらに混合溶媒を用いたため、得られた銀ペーストを比較的高い温度環境下に長時間密閉して放置した場合でも銀粒子の凝集は生じなかった。例えば60℃恒温槽中に168時間放置した場合でも凝集は生じず高い安定性を示した。

#### (第5実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.5Torrの条件下で白金(Pt)を蒸発させ、有機溶媒としてシトロネロール、ゲラニオール、フェネチルアルコール、ネロールの混合蒸気を導入して白金ペーストを作製した。前記、有機溶媒の混合蒸気は第4実施例と同じ方法で導入した。得られた白金ペーストはその白金粒子の平均粒径が80Åであった。

#### (第6実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.5Torrの条件下でパラジウム(Pd)を蒸発させ、有機溶媒としてオレイン酸メチルとある種の界面活性剤の混合蒸気を導入してパラジウムペーストを作製した。前記、有機溶

特許2561537

(4)

7

媒の混合蒸気は第4実施例と同じ方向で導入した。得られたパラジウムペーストはそのパラジウム粒子の平均粒径が60Åであった。さらに界面活性剤を含むためガラス基板へのペーストのぬれ性が改善され、又高い分散安定性をも示した。

以上、本発明の各実施例について説明したが、勿論、本発明はこれに限定されることなく、本発明の技術的思想に基づき種々の変形が可能である。

例えば、実施例では回収室(2)にのみ排気用のバルブ(5)を設け、蒸発室(1)と回収室(2)とを一緒に排気したが、蒸発室(1)と回収室(2)両方に排気用バルブを設け、別々に排気を行っても良い。その場合は、金属蒸気が圧力差によって蒸発室(1)から回収室(2)へと移送されるように、回収室(2)の方を低圧にする必要がある。

実施例では金属超微粒子を回収するための冷却板(11)が回収室(2)内に設けられているが、代りに冷却フィルタを用いてもよいし、あるいはこれらを設けずに回収室(2)全体を冷却して内壁面上で回収するようにしても良い。

あるいは又、実施例では蒸発室(1)と回収室(2)とを別に設けたが、第6図に示すように真空室(18)を1つだけにし、その中で金属を加熱蒸発させると共に有機溶媒蒸気を導入し、それらを真空室(18)の冷却壁面(19)上で回収しても良い。

用いられる金属は銅、インジウム、錫、チタン以外に銀、金、ニッケル、亜鉛、クロム、タンタル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素でも良いし、それらの合金でも良い。

析出する金属粒子の大きさは不活性ガスの圧力、金属の蒸気圧、蒸発温度等によって制御できるが、1000Å以下の範囲が適する。1000Å以上になると、例えば配線パターンに用いた時に微小パターンの形成が悪くなるからである。又、焼結した場合に焼結性が悪くなり、従って抵抗値が高くなるからでもある。本発明では、粒径が1000Å以下の大きさの粒子を孤立して生成することができるので、これらの欠点は解消される。有機溶媒としては蒸気実施例で利用したもの以外にも炭素数5以上のアルコール類又は有機エステル類の中から、用いる金属の使用条件に応じて1倍以上適宜選択して使用できる。金属を蒸発させる方法としては、実施例の誘導加熱の他に、ガス中蒸発法で通常使用される抵抗加熱、電子ビーム加熱、レーザーヒーム加熱あるいはスパッタリング法等が利用できる。

又、雰囲気ガスとしてはヘリウムの他に、アルゴン等の不活性ガスが使用される。

【発明の効果】

本発明は以上のような構成になっているので、表面酸

8

化のない金属超微粒子が、チェーン状化することなく均一に、かつ、高密度に分散した金属ペーストが得られる。

従って、これを例えばIC基板の配線に用いると、微細なパターンが形成できる。又、表面酸化がないので低温で焼結でき、従って熱歪みも小さい。さらに又、金属超微粒子が高密度に分散しているので、焼結した時の変化量が小さく、割れも生じない。また、本発明の金属ペーストを、透明電導膜として用いると、光透過率、導電率が良好であり、ピンホールやクラックのない緻密な膜が得られ、更に、安定化ジルコニアとステンレスとの接合に用いる際には、強い接合強度が得られるという効果をも奏することができる。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の第1実施例にかかる金属ペーストを製造する方法及び装置を模式的に示す図、第2A図、第2B図はそれぞれ、第1実施例によって得られた銅ペースト及び従来法による銅ペーストの粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真、第3図は第1実施例によって得られた銅ペースト及び従来法による銅ペーストをそれぞれ配線パターンの形成に用いた場合について、それらの配線の比抵抗の焼結温度に対する変化を示すグラフ、第4A図第4B図は、第2実施例によって得られたインジウム-錫ペーストと、従来法によるインジウム-錫ペーストをそれぞれの透明電導膜の形成に用いた場合について、焼結温度に対する光透過率と電気抵抗率との変化を示すグラフ、第5A図は第3実施例によって得られたチタンペーストを用いて安定化ジルコニアとステンレスとを接合した状態を示す図、第5B図は、第3実施例によって得られたチタンペーストと、従来法によるチタンペーストのそれぞれについて、安定化ジルコニアとステンレスとを接合する時の温度とそれに対する接合部分の引張強度の変化を示すグラフ、第6図は本発明の変形例にかかる金属ペーストを製造する方法及び装置を模式的に示す図、第7図は従来法による金属超微粒子を製造する1例を示す模式図である。

なお、図において、

(1) ……蒸発室

(2) ……回収室

(7) ……銅

(9) ……銅蒸気

(10) ……α-テルピネオール蒸気

(11) ……冷却板

(12) ……銅超微粒子

(14) ……α-テルピネオール

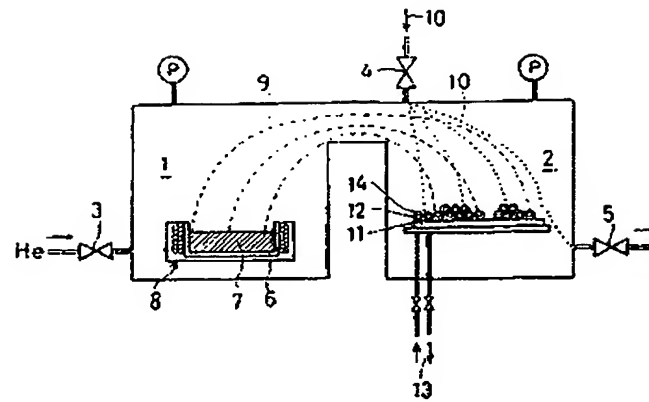
(18) ……真空室

(19) ……冷却壁面

(5)

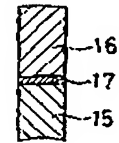
特許2561537

【第1図】

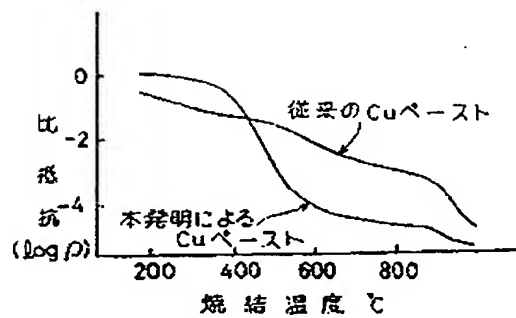


- 1 ..... 加熱室
- 2 ..... 回収室
- 7 ..... 銅
- 9 ..... 銅酸気
- 10 .....  $\alpha$ -テルピネオール蒸気
- 11 ..... 冷却板
- 12 ..... 銅超微粒子
- 14 .....  $\alpha$ -テルピネオール

【第5A図】



【第3図】



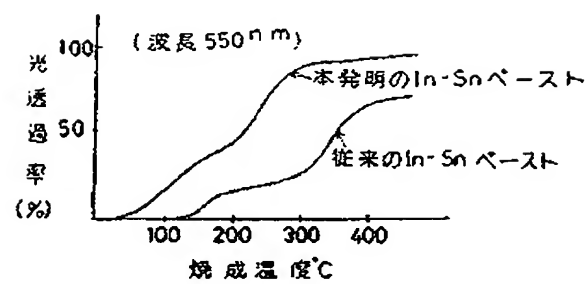
(5)

特許2561537

【第2A図】



【第4A図】



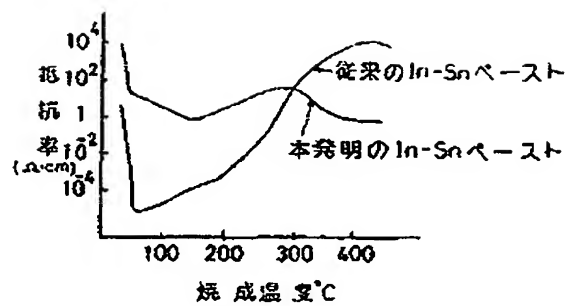
(7)

特許2561537

【第2B図】



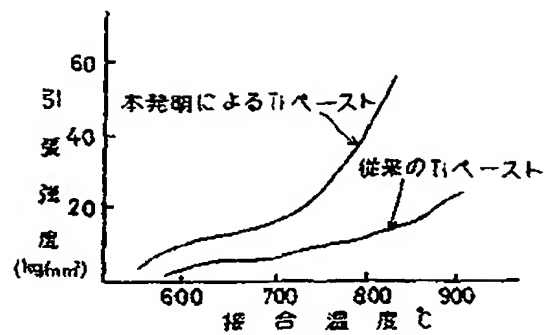
【第4B図】



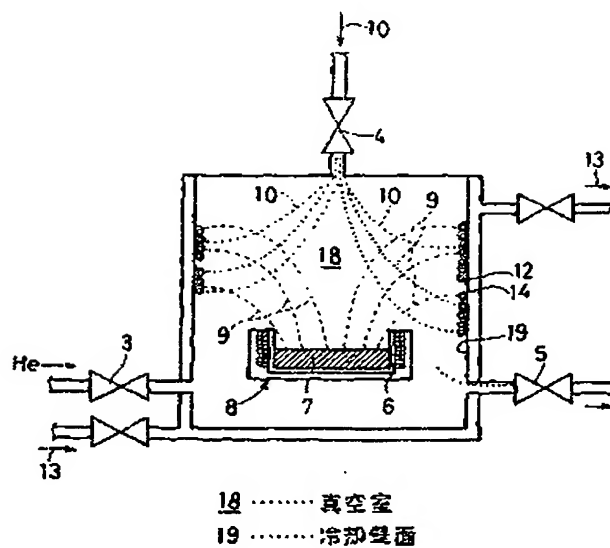
(8)

特許2561537

【第5B図】



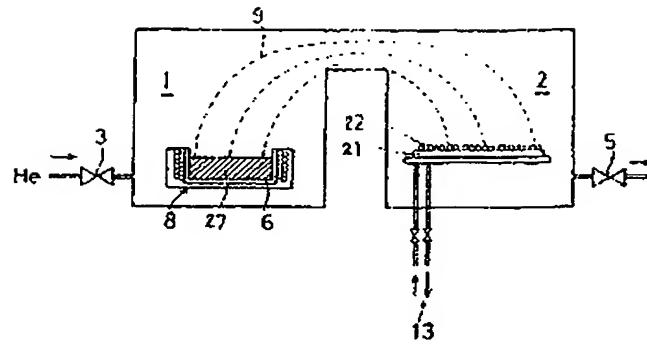
【第6図】



(9)

特許2561537

【第7図】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**